Über

Kalium-Doppelsalze der Unterphosphorsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 22. December 1893

VON

Conrad Bansa

aus Frankfurt a. M.

OPPONENTEN:

Hr. Cand. phil. Carl Helfer.
- Dr. phil. Enrique Fynn.
- Dr. phil. Hans Strecker.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0213

Inhalt.

Seite

Einleitung. Geschichtliches, Litteratur 7
Gewinnung des Ausgangsmaterials 12
Dinatriumsubphosphat 12
Monobaryumsubphosphat 15
Dikaliumsubphosphat 16
Tetrakaliumsubphosphat 17
Allgemeiner Teil 19
Verhalten von Dinatrium- und Dikaliumsubphosphat und von Tetranatrium- und Tetrakaliumsubphosphat gegen Lösungen von Schwermetallsulfaten 19
Löslichkeit 20
Analytische Methoden 20
Saure Doppelsalze 23
Allgemeines über deren Bildung 23
Verhalten in der Hitze 25
Krystallwassergehalt 27
Die einzelnen Salze 28
1. Nickelsalz 28
2. Cobaltsalz 31
3. Cadmiumsalz 33
4. Zinksalz 35
5. Mangansalz 37
6. Kupfersalz 40
Krystallographisches 42
Neutrale Doppelsalze 45
Allgemeines 45
Verhalten in der Hitze 46
Die einzelnen Salze 46
1. Nickelsalz 46
2. Cobaltsalz 47
Natrium-Kalium-Doppelsalz 49
Darstellung 49
Analyse 50
Löslichkeit 51
Verhalten in der Hitze 51
Mögliche Isomerien 52
Übersicht über die neuen Doppelsalze 55

Einleitung.

Der Phosphor verdankt bekanntlich seinen Namen der Eigenschaft, beim Liegen an der Luft weisse, im Dunkeln leuchtende Nebel zu bilden. Schon sehr frühzeitig wurde die Ursache dieser Erscheinung in einem Oxydationsprozess des Phosphors gefunden, aber bis heute ist der hierbei statthabende chemische Vorgang nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt.

Im Jahre 1796 beschrieb zuerst Pelletier[1]) einen Apparat, mit dessen Hilfe er eine wässrige Lösung jener Oxydationsprodukte des Phosphors herzustellen imstande war. Die Untersuchung der so erhaltenen sauren Flüssigkeit, an der sich u. A. Berzelius[2]), Dulong[3]), Thénard[4]), Fourcroy und Vauquelin[5]) und Pagels[6]) beteiligten, führte schliesslich allgemein zu der Ansicht, dass dieselbe ein Gemisch von phosphoriger und Phosphorsäure in wässriger Lösung darstelle.

Im Jahre 1877 gelang es aber Theodor Salzer[7]),

---

[1]) Crell, Annalen 1796, 2, 447.

[2]) Berzelius, 3. Orig.-Aufl. v. Wöhler 1833, 2, 69. Derselbe, Ausg. von Blöde 1820, 1, 625.

[3]) Ann. chim. phys. 2, 141.

[4]) Ann. chim. phys. 85, 326.

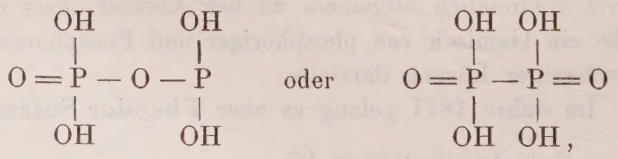
[5]) Nach Gmelin, Hdbch. d. Ch., 4. Aufl., Bd. II (1844) S. 28 und 29.

[6]) Journal prakt. Chemie 69, 24.

[7]) Liebig's Annalen 187 (1877), 322; 194 (1878), 28; 211 (1882), 1; 232 (1885) 114 und 271.

durch unvollständige Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Soda das im Gegensatz zum phosphorigsauren und phosphorsauren Natrium schwerlösliche, vorzüglich krystallisierende saure Natriumsalz einer bis dahin gänzlich übersehenen und unbekannten Säure des Phosphors zu gewinnen. Salzer nannte diese neue Säure, die in der sauren Flüssigkeit neben phosphoriger und Phosphorsäure enthalten ist, „Unterphosphorsäure".

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen stellte Salzer einen im Prinzip dem Pelletier'schen ähnlichen Apparat zusammen, um die Oxydation des Phosphors zu Unterphosphorsäure und das Auffangen des Oxydationsproduktes in Wasser unter möglichst günstigen Umständen vornehmen zu können. Er gewann die freie Säure in wässriger Lösung, indem er deren Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, oder das saure Baryumsalz mit Schwefelsäure zersetzte, erforschte die wesentlichsten Eigenschaften der neuen Säure, gab einige Methoden zur Erkennung und zur quantitativen Bestimmung derselben an und stellte ihre Zusammensetzung fest. Er gelangte so zu der Formel $H_4P_2O_6$ und zu der wahrscheinlichen Strukturformel:



von denen er der ersteren den Vorzug giebt.

Die Unterphosphorsäure ist demnach eine vierwertige Säure, die man sich durch Zusammentreten eines Moleküls phosphoriger Säure mit einem Molekül Orthophosphorsäure unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser entstanden denken kann, entsprechend der Bildung von Pyrophosphorsäure aus 2 Molekülen Orthophosphorsäure.

Schliesslich beschrieb Salzer eine ganze Reihe unterphosphorsaurer Salze, und zwar 5 Kaliumsalze von verschiedenem Säuregehalt, ebenso 5 Natriumsalze, 3 Ammonium-, 2 Baryum-, 2 Calcium-, 2 Magnesiumsalze, 1 Silber- und 1 Bleisalz.

Seit den grundlegenden Untersuchungen Salzer's sind die Unterphosphorsäure und ihre Salze von verschiedenen Chemikern eingehend studiert worden. Im Folgenden gebe ich eine Übersicht über die mir bekannten einschlägigen Veröffentlichungen.

J. Corne[8]) stellte Unterphosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mit Kupfernitrat dar.

J. Philipp[9]) gewann Silbersubphosphat aus Phosphor, verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat.

A. Sänger[10]) stellte verschiedene Ester der Unterphosphorsäure dar, um die Molekulargrösse derselben festzustellen. Dieser Zweck wurde jedoch nicht erreicht, da sich die dargestellten Ester als nicht flüchtig und bei höherer Temperatur leicht zersetzlich erwiesen. Er fand eine neue Bildungsweise der Unterphosphorsäure aus Silbernitrat und phosphoriger Säure und beschrieb ein krystallisiertes Hydrat derselben $H_4P_2O_6 + H_2O$.

A. Joly wiederholte einige der Versuche Salzer's, wobei er im wesentlichen zu denselben Resultaten gelangte[11]). Er untersuchte eingehend die Bildung des Mono- und Dibaryumsubphosphats und gewann ersteres direkt aus der ursprünglichen sauren Flüssigkeit, indem er dieselbe mit $^1/_4$ der Menge Baryumcarbonat versetzte, die zur Neutralisation der Flüssigkeit nötig wäre. Es krystallisiert dann nur Monobaryumsubphosphat aus,

---

[8]) Journ. Pharm. Chim. [5] 6, S. 123; Auszug im Chem. Centralbl. XIII (1882), S. 611.

[9]) Berichte d. D. Chem. Ges. 16 (1883), S. 749.

[10]) Liebig's Annalen 232 (1885), S. 1.

[11]) Comptes rendus 101 (1885), S. 1058.

während phosphorsaurer und phosphorigsaurer Baryt gelöst bleiben[12]). Er stellte ferner durch Verdunsten einer wässrigen Unterphosphorsäurelösung im Vacuum 2 krystallisierte Hydrate der Unterphosphorsäure, ein „normales“ und ein „secundäres“, $H_4P_2O_6$ und $H_4P_2O_6 + 2H_2O$, dar[13]), studierte deren thermisches Verhalten beim Lösen im Wasser, ihre Neutralisationswärme gegen Sodalösung[14]) und ihre Zersetzung bei höherer Temperatur unter verschiedenen Bedingungen[15]). Das von Sänger beschriebene Hydrat hält er für ein Gemisch seiner beiden Hydrate.

P. Drawe[16]) verbesserte die Salzer'sche Darstellungsweise der Unterphosphorsäure, indem er die weissen Nebel nicht in Wasser, sondern in Natriumacetatlösung auffing. Auf diese Weise erhielt er direkt das Dinatriumsubphosphat, und die Ausbeute an Unterphosphorsäure wurde weit grösser, da die Lösung des Natriumsalzes im Gegensatz zu der freien Säure durchaus beständig ist. Er prüfte die Darstellungsweise von Corne, fand sie aber weniger vorteilhaft, als die nach Salzer. Schliesslich vervollkommnete er die von Salzer herrührende titrimetrische Methode zur Bestimmung der Säure mittelst Kaliumpermanganat und beschrieb die neutralen Subphosphate des Nickels, Cobalts, Cadmiums, Kupfers und Zinks, sowie die neutralen Natrium-Doppelsalze des Nickels, Cobalts und Cadmiums.

J. Palm[17]) brachte einige neue Gesichtspunkte zur

---

[12]) Comptes rendus 101 (1885), S. 1148.

[13]) Comptes rendus 102 (1886), S. 110.

[14]) Comptes rendus 102, S. 259.

[15]) Comptes rendus 102, S. 760 u. 1065.

[16]) Inaugural-Dissertation, Rostock, 1888; Auszug: Ber. d. D. Ch. Ges. 21 (1888), S. 3401.

[17]) Inaugural-Dissertation, Rostock, 1890.

Beurteilung der Strukturformel der Unterphosphorsäure und entschied sich für die zweite von Salzer aufgestellte Formel. Er stellte die neutralen Subphosphate des Mangans, Berylliums, Eisenoxyds, Eisenoxyduls, Chroms, Aluminiums und Wismuths, sowie das neutrale Natriumdoppelsalz des Mangans dar.

Amat[18]) wendete die von H. Rose für die phosphorige Säure empfohlene analytische Methode mittelst Quecksilberchlorid mit Erfolg auf die Unterphosphorsäure an und machte nähere Angaben über die Titration der Unterphosphorsäure mit Kaliumpermanganat.

Rammelsberg[19]) stellte das neutrale und das saure Lithiumsubphosphat und das neutrale und saure Thalliumsubphosphat dar, welches letztere ein Doppelsalz von Mono- und Dithalliumsubphosphat ist. In betreff der Baryumsalze fand er, dass das neutrale Salz aus der Lösung in Säuren durch Ammoniak gefällt wird, und das saure aus der Lösung des neutralen in Salzsäure krystallisiert. Er bezweifelte die Existenz eines sauren Magnesiumsubphosphats und beschrieb ein neutrales Magnesium- und ein neutrales Berylliumsalz mit anderem Krystallwassergehalt als die entsprechenden Salze von Salzer und Palm. Beim Erhitzen bei Luftauschluss verwandeln sich nach seiner Angabe die wasserfreien neutralen Subphosphate ohne Gewichtsverlust in ein Gemisch von Pyrophosphat und Phosphormetall.

Meine Arbeit bezweckte die Darstellung von Kaliumdoppelsalzen der Unterphosphorsäure.

Die folgenden Seiten enthalten die Beobachtungen, die ich bei der Bearbeitung dieses Gebietes machte.

---

[18]) Comptes rendus 111 (1890), S. 676.

[19]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Ak. 1891, S. 753.

Gewinnung des Ausgangsmaterials.

Das Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen bildete das Di- und Tetrakaliumsubphosphat.

Das Dikaliumsubphosphat lässt sich nicht, wie das entsprechende Natriumsalz, direkt aus den Oxydationsprodukten des Phosphors an der Luft gewinnen. Hier krystallisiert nach Salzer zuerst phosphorsaures Kalium aus, und in der Mutterlauge ist das unterphosphorsaure vom phosphorigsauren Salze nicht zu trennen.

Salzer empfiehlt daher zur Darstellung desselben, Monobaryumsubphosphat durch Kaliumsulfat zu zersetzen, und in dieser Weise habe ich auch mein gesamtes Kaliumsalz gewonnen.

Es wurde zunächst durch Oxydation des Phosphors bei beschränktem Luftzutritt und Auffangen der Dämpfe in einer Lösung von Natriumacetat Dinatriumsubphosphat hergestellt. Ich benutzte dazu anfangs den Salzer-Drawe'schen Apparat.

Etwa 5—6 cm lange Phosphorstangen wurden zu je einer in weithalsige Fläschchen hereingestellt, um deren Hals je ein Bindfaden geschlungen war, und soviel einer 25 procentigen Natriumacetatlösung hinzugegossen (ca. 50 ccm), dass die Phosphorstangen noch etwa 1 cm aus der Flüssigkeit hervorragten. Die Fläschchen wurden zu 7 Stück in irdene Töpfe gestellt, so dass die freien Enden der Bindfäden über den Rand derselben fielen, und das Ganze mit einer Glasplatte bedeckt.

Nachdem der Apparat einige Tage in einem kühlen Raume gestanden hatte, war der Boden der Fläschchen mit einer weissen Krystallkruste bedeckt, und das aus der Flüssigkeit hervorragende Ende der Phosphorstangen zum grössten Teile oxydiert. Die Salzkrusten aus den Fläschchen wurden dann gesammelt und die freie Essigsäure enthaltende Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Das so gewonnene Rohsalz wurde durch Umkrystallisieren aus 6 Teilen heissen Wassers gereinigt. Bei der Neubeschickung des Apparates wurden dieselben Phosphorstangen wieder verwendet und, wenn sie schliesslich zu kurz geworden waren, auf Glasfüsse gesetzt, die aus einem kurzen Stück Verbrennungsrohr bestanden[1]).

Da ich aber ziemlich bedeutende Mengen von Dinatriumsubphosphat darstellen musste, erwies sich die etwa wöchentlich wiederkehrende Neubeschickung des Apparates als recht lästig und zeitraubend. Ausserdem standen die Phosphorstangen in den Fläschchen, namentlich wenn sie durch Glasfüsse verlängert waren, so unsicher, dass sie oft umfielen und so der Oxydation entzogen wurden. Ich gab deshalb dem Apparat eine andere Form, welche diese Übelstände beseitigen sollte.

Ich durchbohrte die 5—6 cm langen Phosphorstangen unter Wasser der Länge nach mit Hilfe einer langen, starken Stopfnadel, was ohne Schwierigkeiten gelang, wenn der Phosphor eine Weile in Wasser von gegen 40° gelegen hatte, und zog durch die Phosphorstangen Bindfäden, deren eines Ende durch einen Knoten gegen Durchgleiten gesichert war. Die freien Enden der Bindfäden führte ich von innen nach aussen durch die Löcher eines schwach konischen Porzellangefässes mit siebartig durchlöchertem Boden und umgelegtem Rande, und auf der andern Seite durch kleine Korkstopfen, so dass die

[1]) Vergl. Drawe, Inaug.-Dissert. S. 12 ff.

Fäden von denselben in jeder Lage festgehalten wurden, aber doch hin und her bewegt werden konnten. 20 Phosphorstangen wurden so an einem Porzellangefäss befestigt und die übrigen Löcher des letzteren bis auf etwa 10—15, welche der Luft Zutritt gewähren sollten, verstopft. Das Ganze wurde nun auf ein ca. 1 l einer 25 procentigen Natriumacetatlösung enthaltendes cylindrisches Glasgefäss von etwa demselben Durchmesser wie das Porzellangefäss gestülpt, so dass die Phosphorstangen in die Flüssigkeit hineinhingen, und die Bindfäden so weit durch die Korkstopfen gezogen, dass jede Phosphorstange etwa 1 cm aus der Flüssigkeit hervorragte.

War der Apparat einmal in dieser Weise hergerichtet, so hatte ich, wenn der Phosphor bis auf den Flüssigkeitsspiegel oxydiert und der Boden des Gefässes mit einer Salzkruste bedeckt war, zur Neubeschickung des Apparates nichts weiter zu thun, als das Porzellangefäss mit den daran hängenden Phosphorstangen auf ein andres ähnliches, 1 l Natriumacetatlösung enthaltendes Glasgefäss zu setzen und abermals die Fäden so weit durch die Korkstopfen zu ziehen, dass jede Phosphorstange 1 cm aus der Flüssigkeit herausragte.

Ein andrer Vorteil dieser Anordnung beruht auf der von Salzer erwähnten Thatsache, dass die Oxydation des Phosphors um so rascher vor sich geht, je mehr Phosphorstangen man in ein und demselben Raume der Oxydation unterwirft, wahrscheinlich infolge einer stärkeren Ozonisierung der Luft. In der That war der Phosphor bei meiner Anordnung in der Regel schon nach 3—4 tägigem Stehen an einem kühlen Orte soweit oxydiert, wie in den Töpfen von Salzer nach einer Woche. Die Ausbeute an Unterphosphorsäure war anscheinend dieselbe. Eine Selbstentzündung des Phosphors, wie sie in den Salzer'schen Töpfen nicht selten vorkommt, ist bei meinem Apparat, wenn er in einem

kühlen Raume stand, niemals eingetreten, da sich derselbe von vornherein so stark mit weissen Dämpfen füllte, dass die Entzündung unmöglich gemacht wurde.

Das auf diese Weise gewonnene, durch Umkrystallisieren gereinigte Dinatriumsubphosphat $Na_2 H_2 P_2 O_6 + 6$ aq. wurde nunmehr in das saure Baryumsalz der Unterphosphorsäure $Ba H_2 P_2 O_6 + 2$ aq. übergeführt. Salzer giebt hierzu folgende Anweisung:

16 g Dinatriumsubphosphat werden in 1 l Wasser gelöst, 6 ccm Salzsäure (vom spec. Gew. 1,124) und dann eine Auflösung von 12 g Chlorbaryum in 120 ccm Wasser zugefügt. Nach 1—2 Tagen ist die Auskrystallisation beendet, worauf die Krystalle auf einem Filter gesammelt, kalt gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Allein ich erhielt auf diese Weise verschiedene Male gar keine Krystalle. Ich versuchte daher, die Lösung etwas einzudampfen. Hierbei schied sich ein weisses Pulver aus, das sich als Dibaryumsubphosphat $Ba_2 P_2 O_6$ erwies. Aus dem etwa $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens betragenden Filtrat von diesem Niederschlage krystallisierte dann beim Erkalten Monobaryumsubphosphat in schönen, glänzenden Stängelchen aus.

Ich verwendete in der Folge konzentriertere Lösungen, indem ich 144 g Dinatriumsubphosphat in 6 l Wasser unter Erwärmen löste und dazu 36 ccm Salzsäure (sp. G. 1,124) und dann eine heisse Lösung von 108 g $Ba Cl_2 + 2$ aq. in 720 ccm Wasser unter Umrühren hinzugoss und weiter umrührte, bis sich ein krystallinischer Niederschlag von $Ba H_2 P_2 O_6 + 2$ aq. gebildet hatte, was bereits nach einigen Sekunden der Fall war. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert, gewaschen und zwischen Filtrierpapier trocken gepresst. Das so erhaltene Präparat war durchaus rein. Da ich dasselbe zur Darstellung des Dikaliumsubphos-

phats ganz fein pulvern musste, war es für mich auch vorteilhafter, es in dieser mikrokrystallinischen Form zu erhalten. 144 g Dinatriumsubphosphat lieferten auf diese Weise über 100 g Monobaryumsubphosphat.

Dieses Salz hätte, wie oben angeführt, nach Joly auch direkt aus den Oxydationsprodukten des Phosphors an der Luft gewonnen werden können, aber diese Methode setzt voraus, dass man diese Oxydationsprodukte in Wasser, statt, wie ich es that, in Natriumacetatlösung auffängt, ein Verfahren, das nach Drawe's Erfahrungen eine viel geringere Ausbeute an Unterphosphorsäure liefert.

Das Monobaryumsubphosphat wurde, genau nach Salzer's Vorschrift, möglichst fein pulverisiert und gesiebt, und 10 Teile davon mit einer Auflösung von 5,22 Teilen Kaliumsulfat in 50—60 Teilen Wasser in eine Flasche geschlemmt und unter öfterem Umschütteln so lange bei etwa 50° digeriert, bis eine herausgenommene Probe keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab. Diese Umsetzung des sauren unterphosphorsauren Baryums und schwefelsauren Kaliums zu schwefelsaurem Baryum und dem leicht löslichen unterphosphorsauren Kalium dauerte 2—4 Tage. Das Baryumsulfat wurde dann abfiltriert, und die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich dann selbst aus kleinen Flüssigkeitsmengen sehr schöne, gut ausgebildete, grosse Krystalle von Dikaliumsubphosphat, teils als Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser, teils als schiefrhombische Tafeln mit 2 Mol. Wasser aus.

Dieselben lösen sich in 3 Teilen kalten und in 1 Teil heissen Wassers; allein ich erhielt niemals eine ganz klare Lösung, dieselbe zeigte vielmehr stets eine geringe Trübung, die ich durch mehrfaches Filtrieren durch ein dichtes Filter beseitigte. Beim längeren Stehen, auch in verschlossener Flasche, bildete sich meistens

in der so geklärten Lösung des Dikaliumsubphosphats wiederum eine geringe Trübung, die sich auf dem Boden der Flasche absetzte. Dieselbe war aber zu gering, um untersucht werden zu können; ich musste sie daher unberücksichtigt lassen.

Das Tetrakaliumsubphosphat ist ebenfalls bei weitem nicht so einfach darzustellen, wie das entsprechende Natriumsalz, da es nicht wie jenes in Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist (1 : 50 in kaltem Wasser), sondern vielmehr an der Luft zerfliesst.

Das Kaliumcarbonat zerlegt das Dikaliumsubphosphat nur bis zur Bildung von Trikaliumsubphosphat.

Salzer löst 1 Molekül des zweiviertelsauren Salzes mit 2 Molekülen Kalihydrat in Wasser, dampft zur Syrupdicke ein und bringt dann die Masse in den Exsikkator. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer nadelförmigen Krystallmasse, die, zwischen Fliesspapier gepresst und in $^1/_4$ Wasser gelöst, beim freiwilligen Verdunsten schöne rhombische Tafeln giebt.

Aber dieser letzte Umstand des „freiwilligen Verdunstens“ macht dies Verfahren für die Darstellung grösserer Mengen so unbequem, dass ich auf andre Weise zum Ziele zu kommen versuchte, und zwar durch eine entsprechende Umsetzung von Dibaryumsubphosphat mit Kaliumsulfat, wie bei der Darstellung des sauren Salzes. Aus den Mutterlaugen des Monobaryumsubphosphats fällte ich, der Angabe Rammelsberg's entsprechend, mit Ammoniak neutrales unterphosphorsaures Baryum und digerierte dieses in fein gepulvertem Zustande mit der berechneten Menge Kaliumsulfatlösung. Aber ich hatte damit keinen Erfolg. Denn nachdem die Flüssigkeit einige Zeit auf das darin suspendierte Baryumsalz eingewirkt hatte, war in derselben zwar Unterphosphorsäure nachzuweisen, die Reaktion blieb aber bald stehen, und die Menge der in Lösung gegangenen Unterphosphor-

säure vermehrte sich nicht mehr. Es scheint hier also ein Gleichgewichtszustand einzutreten, indem die Umsetzung gleichzeitig auch im entgegengesetzten Sinne verläuft, ähnlich wie Baryumcarbonat durch eine Lösung von Kaliumsulfat ebenfalls nicht vollständig zersetzt wird. Durch Anwendung von Lösungen von verschiedener Konzentration und Digestion bei verschiedenen Temperaturen liess sich nichts an diesem Verhalten ändern.

Schliesslich musste ich mich damit begnügen, das Tetrakaliumsubphosphat in Lösung zu erhalten, indem ich eine abgewogene Menge bei 100° entwässerten Dikaliumsubphosphats in Wasser löste und mit der berechneten Menge kaliumcarbonatfreier Kalilauge von bekanntem Gehalt versetzte.

Auch hier erhielt ich nie eine ganz klare Lösung, und wenn ich sie durch Filtrieren geklärt hatte, bildete sich beim Stehen wieder eine geringe Trübung.

Allgemeiner Teil.

Drawe und Palm hatten ihre Natriumdoppelsalze sämtlich aus dem neutralen unterphosphorsauren Natrium dargestellt. Dieselben waren sämtlich nach der allgemeinen Formel $Me^{II}_2 P_2 O_6 + Na_4 P_2 O_6 + x$ aq. oder $Me^{II} Na_2 P_2 O_6 + x$ aq. zusammengesetzt.

Von dem Verhalten der Dinatriumsubphosphatlösung gegen die Lösungen von Schwermetallsalzen giebt Drawe an, dass er damit stets nur die nadelförmigen Krystalle des normalen Schwermetallsubphosphats erhalten habe, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Dinatriumsubphosphat. Ich kann diese Beobachtung bestätigen.

Anders verhält sich das Dikaliumsubphosphat gegen Nickel-, Cobalt-, Cadmium-, Zink-, Mangan- und Kupferlösungen. Mit diesen erhält man, je nachdem man das Dikaliumsubphosphat oder das Schwermetallsalz im Überschusse anwendet, Niederschläge von verschiedener Krystallform und Zusammensetzung.

Die mit einem Überschuss von Schwermetallsalz entstehenden Niederschläge bilden mikroskopische Nadeln oder anscheinend amorphes Pulver und sind die normalen Subphosphate der Schwermetalle, von der Formel $Me^{II}_2 P_2 O_6 + x$ aq.

Die anderen zeigen verschiedene Krystallformen und sind Doppelsalze von saurem Kaliumsubphosphat mit den für sich nicht bekannten sauren Sub-

phosphaten der Schwermetalle, entsprechend der allgemeinen Formel $Me^{II} H_2 P_2 O_6 + x K_2 H_2 P_2 O_6 + y aq.$, wobei x gleich 1 oder 3 ist. Da ich die Schwermetalle stets als Sulfate verwendete, lässt sich die Entstehung dieser Doppelsalze durch folgende allgemeine Formel darstellen:

$$Me^{II} SO_4 + (x + 1) K_2 H_2 P_2 O_6 =$$
$$= [Me^{II} H_2 P_2 O_6 + x K_2 H_2 P_2 O_6] + K_2 SO_4.$$

Von derartigen Verbindungen habe ich sechs, nämdie des Nickels, Cobalts, Cadmiums, Zinks, Mangans und Kupfers dargestellt.

Analoge Natriumverbindungen sind nicht bekannt.

Das Tetrakaliumsubphophat verhält sich gegen Lösungen von Cobalt- und Nickelsulfat ganz analog dem Tetranatriumsubphosphat. Mit einem Überschuss des Schwermetallsalzes erhält man die normalen Subphosphate des Cobalts und Nickels, mit einem Überschuss von Subphosphat Doppelsalze von der Formel $Me^{II} K_2 P_2 O_6 + x aq.$, entsprechend der Gleichung:

$$Me^{II} SO_4 + K_4 P_2 O_6 = Me^{II} K_2 P_2 O_6 + K_2 SO_4.$$

Alle diese Salze lösen sich leicht in Salzsäure und in Salpetersäure. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen. In verdünnter Schwefelsäure lösen sie sich leicht, es bleibt aber stets eine geringe Trübung zurück, die auch beim Erhitzen nicht verschwindet. In Essigsäure sind sie unlöslich.

Auf wesentlich andre Weise als bei den obigen Doppelsalzen gelangte ich schliesslich zu einem neutralen Kalium-Natrium-Subphosphat.

Analytische Methoden.

Für die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure hat Salzer ein maassanalytisches Verfahren mittelst Kaliumpermanganatlösung angegeben, das von

Drawe weiter ausgebaut worden ist. Ich habe mich genau an die Angaben des Letzteren gehalten.

Der Titer der Permanganatlösung wurde mit Oxalsäure gestellt, und die Titration derart vorgenommen, dass eine abgewogene Menge des ganz fein gepulverten Salzes in heissem, gut ausgekochtem Wasser aufgeschwemmt, und dann Kaliumpermanganat im Überschuss zugegeben wurde. Nachdem die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt war, wurde verdünnte Schwefelsäure, oder da die Salze in Salpetersäure leichter löslich sind, besser Salpetersäure hinzugefügt, worauf sich die Flüssigkeit heller färbte und der Überschuss von Permanganat zum Teil als Manganhyperoxydhydrat ausschied. Dieser Überschuss wurde durch eine abgemessene Menge Oxalsäurelösung von bekanntem Titer wieder reduziert und die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert. Eine direkte Titration der Unterphosphorsäure mit Permanganatlösung ist nämlich nicht genau ausführbar, da die Entfärbung der letzteren nicht rasch genug vor sich geht, um eine scharfe Beobachtung der Endreaktion zu gestatten. Ferner muss die Unterphosphorsäure möglichst kurze Zeit mit der zuzusetzenden Schwefel- oder Salpetersäure in Berührung gelassen werden, da sie von diesen Säuren in Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure zerlegt wird. Die Salpetersäure nimmt, wie Salzer gefunden hat, während der Titration keinen Anteil an der Oxydation der Unterphosphorsäure.

Das Kalium wurde in den meisten Fällen nach dem von Drawe für die Natriumdoppelsalze angewandten Verfahren durch eine einzige Operation vom Schwermetall und der Säure getrennt: Eine abgewogene Menge des Salzes wurde zweimal mit bromhaltiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, wodurch die Unterphosphorsäure vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser auf-

genommen, und durch Kochen mit überschüssigem Ätzbaryt Phosphorsäure und Schwermetall gleichzeitig ausgefällt. Das Filtrat davon wurde durch verdünnte Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, das schwefelsäurehaltige Filtrat eingedampft, und der Rückstand durch Glühen in einer Platinschale, zuletzt unter Zusatz von etwas festem Ammoniumcarbonat in neutrales Kaliumsulfat verwandelt und als soches gewogen. Nur beim Zinksalz war diese Methode nicht anwendbar.

Die Schwermetalle, ausser Zink und Mangan, wurden nach den Vorschriften von Rüdorff[1]) elektrolytisch bestimmt.

Der Gehalt an Krystallwasser wurde aus der Differenz berechnet.

Das Nähere über Darstellung, Verhalten und Zusammensetzung meiner Doppelsalze findet sich im speciellen Teile angegeben.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 3, 197, 695.

Saure Doppelsalze

$Me^{II} H_2 P_2 O_6 + x K_2 H_2 P_2 O_6 + y aq.$

Die von mir dargestellten sauren unterphosphorsauren Doppelsalze des Kaliums mit den Schwermetallen zersetzen sich sämtlich leicht mit Wasser, wobei das neutrale Schwermetallsubphosphat entsteht. Am leichtesten zersetzen sich die Doppelsalze des Zinks, Kupfers und Cadmiums, in geringerem Masse die des Nickels und Cobalts, am wenigsten das des Mangans.

Diese Eigenschaft meiner Doppelsalze machte ihre Reindarstellung ganz besonders schwierig. Ich benutzte anfangs Lösungen von Dikaliumsubphosphat und von Schwermetallsulfaten, die in 100 ccm eine Anzahl von Grammen des Salzes enthielten, welche ungefähr dem zwanzigsten Teil ihres Molekulargewichts entsprach. Zu einem sehr bedeutenden Überschuss von Dikaliumsubphosphatlösung liess ich bei gewöhnlicher Temperatur die andre Lösung langsam hinzufliessen. Die auf diese Weise entstehenden krystallinischen Niederschläge wurden abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Die Analyse der auf unglasiertem Porzellan getrockneten Niederschläge ergab aber dann meist ungenaue Resultate, und im Mikroskop zeigten sich die Krystalle stark angegriffen und oft mit feinem amorphen Pulver oder winzigen Nädelchen untermischt.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, dieser Zersetzung der Doppelsalze durch das Wasser der Lösungen

und durch das Waschwasser vorzubeugen, fand ich schliesslich bei der Darstellung des Kupfersalzes, welche mir besondere Schwierigkeiten bereitete, dass die Krystalle von einer konzentrierten Lösung von Dikaliumsubphosphat durchaus nicht angegriffen werden.

Wurden einige gut ausgebildete Krystalle des Doppelsalzes auf dem Objektglase eines Mikroskops mit einigen Tropfen Wasser benetzt, so zerfielen sie in kurzer Zeit vollständig zu einem amorphen Pulver, und gleichzeitig schieden sich feine Nädelchen aus. Mit einer konzentrierten Dikaliumsubphosphatlösung in Berührung gebracht, blieben sie dagegen ganz unverändert.

Andrerseits verwandelten sich die Prismen des normalen Nickelsubphosphats in Berührung mit einer konzentrierten Dikaliumsubphosphatlösung allmählich in die tafelförmigen Krystalle des Doppelsalzes. Besonders lehrreich war folgende Beobachtung, die ich beim Zinksalz machte. Einige Krystalle des Doppelsalzes wurden auf dem Objektglas mit konzentrierter Dikaliumsubphosphatlösung übergossen. Sie blieben vollständig unverändert. Nach Verdünnung der Subphosphatlösung mit etwas Wasser zerfielen sie in wenigen Sekunden zu amorphem Pulver. Als aber nach einiger Zeit die Lösung durch Verdunsten wieder konzentrierter geworden war, schieden sich wieder eine grosse Anzahl der tafelförmigen Krystalle aus.

Auf Grund dieser Beobachtungen verwendete ich in der Folge konzentriertere Lösungen. Die Bildung des Doppelsalzes geht dann in der Weise von statten, dass beim Vermischen der beiden Lösungen zuerst normales Schwermetallsubphosphat entsteht, welches dann unter dem Einflusse des überschüssigen Dikaliumsubphosphats und der frei gewordenen Unterphosphorsäure in das Doppelsalz übergeht. Dieser Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. $2\,Me^{II}SO_4 + 4\,K_2H_2P_2O_6 = Me^{II}{}_2P_2O_6 + 2\,K_2H_2P_2O_6 + H_4P_2O_6 + K_2SO_4$.

II. $Me^{II}{}_2P_2O_6 + 2\,K_2H_2P_2O_6 + H_4P_2O_6 = 2\,(Me^{II}H_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6)$.

Äusserlich machten sich diese beiden Stadien der Reaktion, besonders beim Cadmium, Zink, Mangan und Kupfer, dadurch bemerkbar, dass erst ein dicker amorpher Niederschlag entstand, der dann allmählich unter beträchtlicher Volumverminderung krystallinisch wurde. Bei Anwesenheit von zuviel Wasser verläuft die Gleichung II gleichzeitig auch im umgekehrten Sinne, so dass der Niederschlag dann aus einem Gemisch des Doppelsalzes und des normalen Schwermetallsubphosphats besteht.

Die Niederschläge wurden ohne Auswaschen auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Ein geeignetes Mittel zum Auswaschen derselben habe ich nicht finden können. Von Alkohol oder Eisessig werden die Doppelsalze zwar nicht angegriffen, in diesen ist aber auch das Dikaliumsubphosphat unlöslich.

Die starke zersetzende Wirkung des Wassers auf diese Doppelsalze dürfte wohl auch der Grund dafür sein, dass mit Dinatriumsubphosphat bisher keine ähnlichen Verbindungen dargestellt werden konnten. Denn bei der Schwerlöslichkeit dieses Natriumsalzes ist es nicht möglich, es in Lösungen zu verwenden, deren Salzgehalt genügend wäre, um die sofortige Zersetzung der etwa entstehenden Doppelsalze durch das Wasser der Lösung zu verhindern.

Die Versuche, die ich anstellte, um das Verhalten meiner Doppelsalze bei höherer Temperatur zu erforschen, ergaben keine völlig klaren Resultate. Ich kann darüber nur Folgendes mitteilen:

Beim Erhitzen an der Luft auf höhere Temperatur

verlieren meine Doppelsalze Wasser, und zwar zum Teil schon bei 100°, zum Teil erst bei viel höherer Temperatur. Dann findet eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft statt. Da aber diese Aufnahme von Sauerstoff teilweise schon gleichzeitig mit der Abgabe von Wasser stattzufinden scheint, stimmten die gefundenen Zahlen nur schlecht mit den für den Wasserverlust berechneten überein.

Man sollte nun zunächst die Bildung von sauren Pyrophosphaten erwarten, nach der Gleichung:

$$Me^{II} H_2 P_2 O_6 + x K_2 H_2 P_2 O_6 + (x + 1) O = \\ = Me^{II} H_2 P_2 O_7 + x K_2 H_2 P_2 O_7 .$$

Durch die Zahlenergebnisse meiner Versuche wird aber diese Annahme nur mangelhaft, z. T. garnicht bestätigt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur müssten Metaphosphate entstehen, nach der Gleichung:

$$Me^{II} H_2 P_2 O_7 + x K_2 H_2 P_2 O_7 - (x + 1) H_2 O = \\ = Me^{II} (PO_3)_2 + 2 x K PO_3 .$$

In der That bildeten die durch allmähliche Erhöhung der Temperatur bis schliesslich zur Glühhitze erhaltenen Schmelzen klare Gläser, welche in kalter Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff vom Schwermetall befreit und zur Bindung der Salzsäure mit überschüssigem Natriumacetat versetzt, Eiweisslösung koagulierten. Aber auch hier stimmten die Zahlen nur mangelhaft mit der Gleichung. Es scheinen hier noch andre, nicht bekannte Nebenreaktionen stattzufinden, die durch die näheren Umstände, unter denen der Versuch angestellt wird, bedingt werden. Hiermit stimmt auch überein, dass ich bei obigen Versuchen manchmal Phosphorwasserstoff-Geruch wahrnehmen konnte, in andren Fällen wieder nicht, und dass ich bei Wiederholung desselben Versuches am selben Körper verschiedene Resultate erhielt.

Ich erinnere hier daran, dass auch die früher von andrer Seite angestellten entsprechenden Versuche keinen völlig genügenden Aufschluss über diese Verhältnisse geben konnten.

Werden die Salze bei Luftzutritt auf dem Deckel eines Porzellantiegels über einem Brenner rasch erhitzt, so entweicht Wasserstoff, der unter lebhaftem Aufschäumen verbrennt. Stets konnte hierbei das Auftreten von Phosphorwasserstoff durch den Geruch festgestellt werden.

Die Ergebnisse meiner Analysen dieser Doppelsalze gaben zwar stets vollkommen sicheren Aufschluss über das Verhältnis von $Me : K : P_2 O_6$ in denselben, der Gehalt an Krystallwasser war aber, zumal bei den 4 Salzen $Me^{II} H_2 P_2 O_6 + 3 K_2 H_2 P_2 O_6 + y$ aq. nur sehr schwer mit Sicherheit festzustellen, da bei dem ausserordentlich hohen Molekulargewicht dieser Verbindungen (beim Zinksalz z. B. 1209) der Unterschied von einem Molekül Krystallwasser von zu geringem Einfluss auf die prozentische Zusammensetzung des Salzes ist.

Ich liess mich bei der Feststellung desselben von folgenden Erwägungen leiten:

Wenn ich die Niederschläge, wie ich es anfangs that, mit Wasser ausgewaschen hatte, so konnte infolge der zersetzenden Wirkung des Wassers dem Doppelsalze normales Schwermetallsubphosphat beigemengt sein, welches bedeutend mehr Schwermetall und bedeutend weniger Säure enthält als das Doppelsalz. Ich musste dann darauf gefasst sein, zu viel Schwermetall und zu wenig Säure zu finden. Bei den nicht ausgewaschenen Niederschlägen hingegen war die Möglichkeit vorhanden, dass beim Absaugen derselben auf unglasiertem Porzellan etwas Dikaliumsubphosphat auskrystallisiert und dem Doppelsalze beigemengt geblieben war. Dieser Umstand

musste zwar bei der Bestimmung des Schwermetalls zu niedrige Zahlen für den Gehalt an demselben zur Folge haben, konnte aber die Zahlen für P_2O_6 nur unwesentlich beeinflussen, da der Gehalt des Dikaliumsubphosphats an P_2O_6 (54,07 % bei 3 aq.; 57,61 % bei 2 aq.) von demjenigen meiner Salze nur wenig verschieden ist. Diese letzteren Zahlen waren daher am zuverlässigsten und mussten bei der Beurteilung des Krystallwassergehaltes ausschlaggebend sein. Wegen des grossen Gehalts dieser Doppelsalze an Säure macht sich ferner bei der Berechnung des Gehaltes an P_2O_6 der Unterschied für eine Annahme von einem Molekül Wasser mehr oder weniger viel deutlicher bemerkbar, als bei der Berechnung des Kalium- und Schwermetallgehaltes.

Einen weiteren Anhaltspunkt boten die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung. Bei derselben erwiesen sich nämlich die Krystalle des Nickel-, Cobalt-, Zink- und Kupfersalzes als isomorph. Es musste ihnen daher auch eine analoge Konstitution zukommen. Die Doppelsalze des Cadmiums und Mangans zeigen hingegen Krystallformen, die sowohl unter sich, wie von denen der 4 obigen Salze verschieden sind. Dieses stimmte mit dem Ergebnis meiner Analysen durchaus überein.

Ich wende mich nunmehr zur Beschreibung der einzelnen Salze, in der Reihenfolge, wie ich sie dargestellt habe.

1. Saures Nickelkaliumsubphosphat.

Zu 80 ccm einer Lösung von Dikaliumsubphosphat, welche etwa 20 g $K_2H_2P_2O_6 + 2$ (3) aq. enthielten, liess ich bei Zimmertemperatur eine Lösung von 4 g Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7$ aq.) in etwa 30 ccm Wasser aus einer Pipette unter Umrühren langsam hinzufliessen. Es entstand zunächst nur ein sehr geringer grüner Niederschlag, der sich aber beim Stehen stark vermehrte.

Nach 1—2 Tagen wurde der schön krystallinische Niederschlag abfiltriert, nur ganz wenig mit kaltem Wasser gewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Später zog ich es vor, den Niederschlag garnicht auszuwaschen. Das Filtrat war farblos und enthielt nur Spuren von Nickel.

Lässt man Dikaliumsubphosphat auf einen Überschuss von Nickelsulfat einwirken, so erhält man die Nadelbüschel des normalen Nickelsubphosphats. Die Temperatur spielt hier keine wesentliche Rolle. Ob ich die Lösungen eiskalt, bei Zimmertemperatur oder in der Siedhitze zusammenbrachte, war für die Entstehung des normalen Salzes oder des Doppelsalzes ohne Bedeutung. Es kam nur darauf an, welches Salz im Überschusse angewendet wurde. Werden die Lösungen heiss zusammengebracht, so fällt sofort ein dicker grüngelber amorpher Niederschlag aus, der nach einiger Zeit unter starker Volumverminderung rein grün und krystallinisch wird. Ebenso werden die krystallinischen Niederschläge von normalem Nickelsubphosphat sowohl, als vom Doppelsalz, beim Erhitzen in der Lösung, in der sie erzeugt wurden, grüngelb und amorph, um beim Erkalten wieder die ursprüngliche Krystallform anzunehmen.

In dem grüngefärbten Filtrat des mit einem Überschuss von Nickelsulfat erzeugten Niederschlages erzeugte Natriumacetatlösung einen amorphen grüngelben Niederschlag, der ebenso aussah wie der mit heissen Lösungen entstehende Niederschlag und nach kurzer Zeit krystallinisch wurde. Im Mikroskop stellte derselbe grosse dünne, schön ausgebildete sechseckige Tafeln dar und bei der Analyse erwies er sich als das von Drawe beschriebene Nickel-Natriumsubphosphat $Ni_2 P_2 O_6 + Na_4 P_2 O_6 + 24$ aq. Mit Kaliumacetat entstand ein zuerst ebenso aussehender Niederschlag, der nach längerer Zeit krystallinisch wurde. Dies war aber kein Kalium-

doppelsalz, sondern gewöhnliches normales Nickelsubphosphat in hübschen und sehr reinen Prismen.

Zur Analyse des Salzes wurde die Säure titriert, das Nickel elektrolytisch aus einer mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak und Natriumsulfat versetzten Lösung in Schwefelsäure gefällt, das Kalium in der im allgemeinen Teile angegebenen Weise bestimmt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:		Berechnet für: $NiH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq.[1])
	I.	II.	
Ni	5,35 %; 5,03 %	4,64 %; 4,62 %	4,90 %
K	19,64 %	20,36 %	19,45 %
P_2O_6	51,75 %; 52,03 %	52,32 %; 52,33 %	52,54 %
H			0,67 %
aq.			22,44 %
			100,00 %.

Die Resultate unter I beziehen sich auf den mit Wasser ausgewaschenen, die unter II auf den nicht ausgewaschenen Niederschlag.

Dieses Salz ist also eine Verbindung von 1 Molekül des sauren unterphosphorsauren Nickels mit 3 Molekülen Dikaliumsubphosphat, und müsste nach der von Salzer vorgeschlagenen Bezeichnungsweise „Mononickelhexakaliumtetrasubphosphat" genannt werden.

Beim Liegen im Exsikkator über Schwefelsäure verlor das Salz Wasser. Nach mehreren Monaten war das Gewicht noch nicht konstant geworden. Das Salz wurde

[1]) Zum Vergleich gebe ich hier die für 14 aq. und für 16 aq. berechneten Zahlen:

14 aq.: 4,98 % Ni; 19,75 % K; 53,33 % P_2O_6; 0,67 % H; 21,27 % aq.
16 aq.: 4,83 % Ni; 19,16 % K; 51,76 % P_2O_6; 0,66 % H; 23,59 % aq.

dabei gelblich. Auch bei 70° verlor es nur sehr langsam Wasser. Nach 2 stündigem Erhitzen auf 100° im Luftbade war es rein gelb und hatte alles Krystallwasser verloren. Bei dieser Temperatur tritt aber schon eine Oxydation ein, denn nach weiterem Erhitzen auf 100° nahm das Gewicht wieder zu, ebenso bei 125—140°. Nach 4 stündigem Erhitzen auf diese Temperatur war es geschmolzen und hatte 18,01% seines ursprünglichen Gewichts verloren. Wäre $Ni_2H_2P_2O_7 + 3K_2H_2P_2O_7$ entstanden, so hätte der Gewichtsverlust 17,12% betragen müssen. Von da ab bis zur Glühhitze nahm das Gewicht wieder ab. Nach 2 stündigem Erhitzen auf 200° war die Schmelze blasig und begann schwarz zu werden, bei 250—300° wurde sie ganz schwarz. Nach längerem Glühen über einem Brenner und zuletzt am Gebläse verwandelte sich dieselbe schliesslich in ein gelbes Glas, das mit einem schwarzen Netz überzogen schien. Es hatte nunmehr 23,46% des ursprünglichen Gewichts verloren. Eine Umwandlung in Metaphosphat hätte einen Gewichtsverlust von 23,11% ergeben müssen.

2. Saures Cobaltkaliumsubphosphat.

Zur Herstellung des Cobaltdoppelsalzes benutzte ich eine Lösung von Cobaltammoniumsulfat, die in 100 ccm $12^1/_2$ g $CoSO_4 + Am_2SO_4 + 6$ aq. enthielt. Das Verhalten dieser Lösung zu der Dikaliumsubphosphatlösung war in jeder Beziehung dem der Nickelsulfatlösung durchaus analog.

50 ccm davon wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren in 80 ccm einer 25 procentigen Lösung von Dikaliumsubphosphat getropft. Nach einiger Zeit entstand ein hellrosa gefärbter krystallinischer Niederschlag, der nach vollständiger Entfärbung der darüber stehenden Flüssigkeit abfiltriert, mit möglichst wenig

kaltem Wasser oder noch besser garnicht ausgewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet wurde.

Die Analyse wurde genau in der beim Nickel angegebenen Weise durchgeführt. Die Färbung der Flüssigkeit ist hier bei der Titration der Säure sehr störend. Die Flüssigkeit wurde daher vor dem Zurücktitrieren der überschüssigen Oxalsäure mit einigen Tropfen Nickelsulfatlösung entfärbt.

Ich erhielt folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für: $CoH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq.
Co	4,82 %; 4,80 %	4,90 %
K	19,40 %; 20,21 %	19,45 %
P_2O_6	52,33 %; 52,55 %	52,54 %
H		0,67 %
aq.		22,44 %
		100,00 %.

Dies Salz ist also

„Monocobalthexakaliumtetrasubphosphat“

und hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das oben beschriebene Nickelsalz.

Im Exsikkator über Schwefelsäure verliert dasselbe langsam Wasser und wird dabei bläulich. Nach zweistündigem Erhitzen im Luftbade auf 100° hatte das nunmehr rein violette Salz alles Wasser verloren. Auch hier findet schon bei dieser Temperatur eine teilweise Oxydation statt, die eine Gewichtszunahme veranlasst. Diese hatte nach vierstündigem Erhitzen auf 150°, wobei das Salz schmolz, ihr Maximum erreicht. Der gesamte Gewichtsverlust betrug dann 18,54 % des ursprünglichen Gewichts (berechnet für Pyrophosphat 17,12 % Verlust). Bei 200—300° wurde es unter Gewichtsverminderung

schwarz und verwandelte sich in der Glühhitze ohne Gewichtsänderung in ein klares violettes Glas, welches gegen das ursprüngliche Gewicht einen Verlust von 22,54% aufwies. (Berechnet für Metaphospat 23,11% Verlust).

3. Saures Cadmiumkaliumsubphosphat.

Das durch Vermischen einer überschüssigen Dikaliumsubphosphatlösung mit Cadmiumsulfatlösung als weisser krystallinischer Niederschlag entstehende Doppelsalz wird von Wasser so leicht zersetzt, dass es mir lange nicht gelingen wollte, dasselbe in genügend reinem Zustande zu erhalten. Wenn ich wie beim Nickel und Cobalt die ganze Menge der Cadmiumsulfatlösung, die auf die Dikaliumsubphosphatlösung einwirken sollte, auf einmal in letztere einfliessen liess, so bildete sich neben den Doppelsalz-Krystallen stets eine Trübung von ganz feinem amorphen Pulver in der Flüssigkeit. In der ersten Zeit musste ich mich damit begnügen, die trübe Flüssigkeit von den Kryställchen abzugiessen. Später verfuhr ich folgendermassen:

Zu einer konzentrierten (1:3) Lösung von Dikaliumsubphosphat liess ich bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren einige Tropfen einer mässig konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat ($3\,Cd\,SO_4 + 8\,aq.$) hinzufliessen. Es entstand sofort ein weisser amorpher Niederschlag, der sich zum Teil wieder auflöste. Aus der Flüssigkeit schied sich dann nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, und auch das, was von dem ursprünglichen amorphen Niederschlage ungelöst geblieben war, wurde krystallinisch. Der Niederschlag wurde dann sofort abfiltriert und ohne Auswaschen auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Zu dem Filtrat wurden wieder einige Tropfen Cadmiumsulfatlösung zugefügt, und in dieser Weise fortgefahren, bis der Niederschlag im

Mikroskop nicht mehr homogen aussah, oder die Flüssigkeit trübe blieb. Dies trat meistens schon sehr bald ein, manchmal schon beim zweiten Male. Ja selbst beim ersten Male war eine leichte Trübung zu bemerken, wenn ich die Krystalle zu lange mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen hatte.

Die Analyse der Verbindung wurde ähnlich vorgenommen, wie beim Nickel- und Cobaltsalz. Die Säure wurde titriert, das Cadmium elektrolytisch aus einer mit Cyankalium bis zur Wiederauflösung des zuerst ausfallenden Cyancadmiums versetzten, zuvor neutralisierten Lösung in Schwefelsäure gefällt. Dies gelang sehr gut, selbst wenn die Lösung durch das überschüssige Cyankalium nicht wieder ganz klar geworden war. Das Kalium wurde in der im allgemeinen Teile angegebenen Weise bestimmt, nachdem ich mich durch einen Vorversuch im Reagenzglase davon überzeugt hatte, dass das Cadmium durch Ätzbaryt vollstandig gefällt und der Niederschlag von Cadmiumhydroxyd durch überschüssiges Baryumhydroxyd nicht gelöst wird.

Das Ergebnis der Analyse war:

	Gefunden:		Berechnet für: $CdH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 2\frac{1}{2}$ aq.
	I.	II.	
Cd	20,72%	20,50%	20,18%
K	13,98%	14,53%	14,05%
P_2O_6	55,35%	56,68%	56,94%
H			0,72%
aq.			8,11%
			100,00%.

Die neue Verbindung ist also:

„Monocadmiumdikaliumdisubphosphat."

Bei 100° verlor das Salz noch kein Wasser. Beim Erhitzen auf 120° und dann allmählich auf immer höhere Temperatur bis schliesslich zur Glühhitze verlor es fortwährend an Gewicht. Schliesslich betrug der Verlust 7,93% des ursprünglichen Gewichts, also nicht einmal soviel, wie einer vollständigen Entwässerung entsprochen hätte. (Berechnet für Pyrophosphat 2,34% Verlust; für Metaphosphat 8,83%). Keine der dazwischen liegenden Verlustzahlen gestattete einen Schluss auf die Art der eingetretenen Zersetzung. Bei 170° schmolz das Salz, warf dann bei 200—300° Blasen, blähte sich stark auf und nahm eine etwas schmutzige Färbung an. Über dem Einbrenner sank es wieder zusammen und gab schliesslich am Gebläse ein farbloses klares Glas.

4. Saures Zinkkaliumsubphosphat.

Dieses Salz wird ebenfalls schon durch wenig Wasser ausserordentlich leicht zersetzt. Bei der Darstellung desselben machte ich dieselben Erfahrungen wie beim Cadmiumsalz und wendete schliesslich dasselbe Verfahren wie bei jenem mit Erfolg an. Der Vorgang beim wiederholten Fällen mit einigen Tropfen Zinksulfatlösung verlief ganz ähnlich wie dort. Hier war aber bei den ersten Fällungen die über den Krystallen stehende Flüssigkeit stets ganz klar, und die Fällung konnte ziemlich oft wiederholt werden. Die Krystalle konnten auch sehr lange mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, ohne sich zu verändern.

Das Zink und Kalium wurde in dem Salze folgendermassen bestimmt: Nachdem eine abgewogene Menge des Salzes in der besprochenen Weise oxydiert und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen worden war, wurde die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Essigsäure wieder angesäuert, und Schwefelwasserstoff ein-

geleitet. Das ausgefallene Zinksulfid wurde abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome mit Schwefelblumen geglüht und als Zn S gewogen.

Das Filtrat vom Zinksulfid-Niederschlag wurde zur Bestimmung des Kaliums durch Barytwasser von Phosphorsäure befreit und den Angaben im allgemeinen Teile entsprechend weiterbehandelt.

Die Säure wurde titriert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für $Zn H_2 P_2 O_6 + 3 K_2 H_2 P_2 O_6 + 15$ aq.
Zn	5,33%	5,38%
K	20,22%	19,35%
$P_2 O_6$	51,61%; 52,43%	52,27%
H		0,66%
aq.		22,33%
		99,99%.

Dieses

„Monozinkhexakaliumtetrasubphosphat"

entspricht also in seiner Zusammensetzung genau den beschriebenen Salzen des Nickels und Cobalts.

Nach 3 stündigem Erhitzen auf 100° hatte das Salz alles Wasser verloren, begann sich aber schon zu oxydieren. Das Gewicht hatte nach 1 stündigem Erhitzen auf 120° wieder zugenommen und hier betrug der Verlust 18,08% (Berechnet für Pyrophosphat 17,04% Verlust). Unter beständiger Gewichtsabnahme schmolz dann das Salz bei 140°, wurde bei 170—200° blasig, nahm bei 230° eine schmutzige Färbung an, wurde bei 300° braungelb mit schwarzen Flecken und ging schliesslich über dem Brenner in ein farbloses klares Glas über,

welches gegen das ursprüngliche Salz eine Gewichtsabnahme von 21,88 % aufwies (Berechnet für Metaphosphat 22,99 %).

5. Saures Mangankaliumsubphosphat.

Das Mangandoppelsalz ist gegen Wasser viel beständiger als die andren sauren Doppelsalze. Am schönsten lässt es sich mit heissen Lösungen darstellen. Ich verfuhr folgendermassen:

Von einer Lösung von Manganammoniumsulfat, welche in 100 ccm 19,5 g $MnSO_4 + Am_2SO_4 + 6$ aq. enthielt, wurden 20 ccm zum Sieden erhitzt und unter Umrühren langsam in 60 ccm einer etwa 25 procentigen heissen Dikaliumsubphosphatlösung gegossen. Es fällt sofort ein starker amorpher, etwas rötlicher Niederschlag aus, der sich anfangs immer wieder auflöst, später bleibt. Am nächsten Tage ist der Niederschlag vollkommen krystallinisch und weiss. Er wurde dann abfiltriert, wenig mit kaltem Wasser gewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet.

Die Analyse, welche wegen der Trennung von Mangan und Unterphosphorsäure ziemliche Schwierigkeiten darbietet, wurde unter Benutzung von Palm's Erfahrungen bei der Analyse seiner beiden Mangansalze folgendermassen durchgeführt:

Zur Bestimmung des Kaliums wurde das Salz in derselben Weise wie bei den Analysen der meisten andern Salze mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert, Mangan und Phosphorsäure durch Ätzbaryt gefällt und das Kalium als Sulfat gewogen.

Der Niederschlag von Manganhydroxydul und phosphorsaurem Baryum wurde auf dem Filter in Salzsäure gelöst; die letzten Spuren des durch Oxydation an der Luft entstandenen Manganhydroxyds, die sich nur schwer lösten, wurden durch Zufügen von etwas Kaliumnitrit

leicht in Lösung gebracht. Die Lösung wurde durch Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, das Filtrat davon mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Eisenchlorid und Natriumacetat versetzt, und zum Sieden erhitzt. Der entstehende hell rötlichbraune Niederschlag enthält neben aller Phosphorsäure auch alles Eisenoxyd, und ist frei von jeder Spur von Mangan. Er wurde abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das vollständig klare und farblose Filtrat wurde mit Ammoniak stark übersättigt, und nach der Methode von N. Wolff[2]) ein Strom von bromhaltiger Luft eingeleitet. Der durch das Ammoniak erzeugte gelbliche Niederschlag bräunte sich bald, indem er sich in Mangansuperoxydhydrat verwandelte, und war nach etwa 20 Minuten vollständig schwarzbraun. Nachdem er sich abgesetzt hatte, wurde er abfiltriert, gewaschen, getrocknet, durch Glühen in Mn_3O_4 verwandelt und als solches gewogen. Er enthielt nur geringe Spuren von Phosphorsäure.

Bei einer andern Analyse wurden Mangan und Phosphorsäure wie folgt bestimmt: 0,5 g des Salzes wurden mit 1,5 g calcinierter Soda und 1,5 g Schwefelblumen in einem ungebrauchten gut glasierten Porzellantiegel vorsichtig zusammengeschmolzen und zuletzt mit einem Dreibrenner erhitzt. Die grünliche Schmelze wurde mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei das gebildete Schwefelmangan ungelöst blieb. Der Tiegel war ganz wenig angegriffen. Das Mangansulfid wurde abfiltriert, im Rose'schen Tiegel mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome vorsichtig geglüht und als Mn S gewogen. Es war ganz frei von Phosphorsäure.

Das Filtrat wurde zur Zerstörung des gebildeten Schwefelnatriums mit Salzsäure gekocht, und der aus-

[2]) Zeitschrift für anal. Chemie (1883) 22, p. 550.

geschiedene Schwefel abfiltriert. Im Filtrat wurde die Phosphorsäure in der bekannten Weise mit Magnesiamischung gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Das Resultat dieser Bestimmung bewies, dass abweichend von Palm's Beobachtung die Unterphosphorsäure durch die ersten Operationen vollständig zu Phosphorsäure oxydiert worden war.

Die Säure wurde schliesslich auch titriert. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für: $MnH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 3$ aq.
Mn	11,40 %; 11,53 %	10,85 %
K	15,30 %	15,38 %
P_2O_6	61,83 %; 62,02 %; 61,81 %	62,33 %
H		0,79 %
aq.		10,65 %
		100,00 %.

Das Salz ist also dem Cadmiumsalze bis auf den Wassergehalt analog zusammengesetzt und es kommt ihm der Name

„Monomangandikaliumdisubphosphat"

zu.

Es verliert bei 120° noch kein Wasser. Nach 5 stündigem Erhitzen auf 150° hatte es einen leichten violetten Schimmer angenommen, das Gewicht war konstant und der Gewichtsverlust entsprach genau einem Verluste von 2 Molekülen Wasser (Berechnet 7,10 %, gefunden 6,99 %). Bei weiterem Erhöhen der Temperatur wurde es wieder weiss und das Gewicht nahm, wie beim Cadmiumsalz, bis zur Glühhitze fortwährend ab, ohne jedoch die einer vollständigen Entwässerung entsprechende Höhe zu erreichen. Bei 300° blähte es

sich sehr stark auf, ohne zu schmelzen, über dem Brenner sank es wieder zusammen, schmolz und warf Blasen, die sich entzündeten, wobei Phosphorwasserstoffgeruch auftrat. Am Gebläse lieferte es ein amethystfarbenes klares Glas, und hatte nunmehr 10,0 % seines ursprünglichen Gewichts verloren. (Berechnet für Metaphosphat 11,44 %.)

6. Saures Kupferkaliumsubphosphat.

Bei der Darstellung dieses Salzes war die zersetzende Wirkung des Wassers ganz besonders deutlich zu beobachten.

Wurde bei gewöhnlicher Temperatur zu 10 ccm einer etwa 14 prozentigen Lösung von Dikaliumsubphosphat 1 ccm einer etwa 12½prozentigen Kupfervitriollösung tropfenweise unter heftigem Umschütteln zugesetzt, so verlief die Reaktion wie folgt: Es entstand sofort ein hellblauer flockiger Niederschlag, der sich bei den ersten Tropfen immer wieder löste, zuletzt aber blieb und sich stark vermehrte. Im Mikroskop zeigten sich radialstrahlige Büschel von ausserordentlich feinen langen Nadeln, unter denen sich bald einzelne tafelförmige Krystalle bemerkbar machten. Nach und nach verminderte sich der Niederschlag und wurde wesentlich heller, während sich die Zahl der im Mikroskop erkennbaren Täfelchen bedeutend vermehrte. Am nächsten Tage hatte er sich abgesetzt und zeigte jetzt zwei Schichten, von denen die untere, hellere, im Mikroskop die tafelförmigen Krystalle des Doppelsalzes, zum Teil in stark angegriffenem Zustande, die obere, dunklere, Nadelbüschel und feines Pulver ohne erkennbare Krystallform aufwies.

Nur bei Anwendung eines ganz ausserordentlich grossen Überschusses von Dikaliumsubphosphat gelang

es, die hellen tafelförmigen Krystalle frei von den Nadeln zu erzielen.

Die im allgemeinen Teile angegebenen Beobachtungen über die Bildung meiner Doppelsalze und ihr Verhalten gegen Wasser und Dikaliumsubphosphatlösung verhalfen mir schliesslich zu der Darstellungsweise, die ich dann auch beim Zink und Cadmium anwendete, und bereits bei diesen Salzen beschrieben habe.

Bei 100 ccm konzentrierter Dikaliumsubphosphatlösung konnte ich hier die partielle Fällung mit 25 Tropfen einer etwa 20prozentigen Lösung von $CuSO_4 + 5$ aq. ziemlich oft wiederholen. Der Vorgang blieb im allgemeinen immer derselbe. Bei den ersten Fällungen ging die Verwandlung des nadelförmigen Niederschlages in die Doppelsalzkrystalle in einigen Stunden vor sich, bei den weiteren Fällungen immer langsamer, bis schliesslich in einem oder mehreren Tagen. Das so gewonnene Präparat bildete ein sehr helles bläuliches krystallinisches Pulver.

Bei der Analyse wurde das Kalium in der beschriebenen Weise als Sulfat bestimmt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die durch Ätzbaryt entstehende Fällung in dem Überschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Das Kupfer wurde elektrolytisch aus schwach salpetersaurer Lösung gefällt, die Säure titriert.

Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

	Gefunden:	Berechnet für: $CuH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq.
Cu	4,69 %; 4,69 %	5,22 %
K	21,12 %; 20,05 %	19,39 %
P_2O_6	52,57 %; 52,39 %	52,36 %
H		0,66 %
aq.		22,37 %
		100,00 %.

Das neue Salz ist also, genau analog dem Nickel-, Cobalt- und Zinksalz

„Monokupferhexakaliumtetrasubphosphat."

Nach 3 stündigem Erhitzen auf 100° war das Salz teils dunkler und grünlich, teils violettbraun geworden und hatte 19,02% an Gewicht verloren. Nach weiterem 15stündigen Erhitzen auf 100—120° war es ganz violettbraun und das Gewicht hatte wieder bedeutend zugenommen, so dass der Verlust nur mehr 9,96% betrug. Von da ab verminderte sich das Gewicht wieder fortwährend bis zur Glühhitze. Bei 170° war das braune Pulver vollständig geschmolzen, bei 300° blähte sich die Masse auf und wurde zum Teil schwarz; über dem Brenner warf sie dann Blasen und verwandelte sich in ein grünlich blaues Glas, welches über dem Gebläse unverändert blieb. Es hatte jetzt 21,67% seines ursprünglichen Gewichts verloren. (Berechnet für Pyrophosphat 17,07%, für Metaphosphat 23,03% Verlust.)

Über die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung teilt mir Herr Dr. Müller Folgendes mit:

Die Niederschläge wurden auf einem Objektglas frisch erzeugt, und der Verlauf ihrer Bildung beobachtet.

1. Nickelsalz. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und zeigen folgende Formen:

$$\infty \bar{P} \infty;\ \infty P;\ \breve{P} \infty;\ \frac{1}{m} \breve{P} \infty .$$

$\measuredangle \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 94\frac{1}{2}^0$ (mit dem Fadenkreuz des Mikroskops gemessen).

Das Makropinakoid ist immer vorherrschend, daher die Krystalle einen tafelförmigen Habitus besitzen. Von

den beiden Domen ist $\breve{P}\infty$ vorherrschend, während $\frac{1}{m}\breve{P}\infty$ zurücktritt, immerhin aber selten ganz fehlt.

Doppelbrechung stark.

2. Cobaltsalz. Die sich unmittelbar nach Einwirkung von Cobaltsulfat auf Dikaliumsubphosphat bildenden Krystalle sind mit denen des Nickelsalzes identisch. Nur kommt das flachere Doma $\frac{1}{m}\breve{P}\infty$ seltener vor.

$$\measuredangle \breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 95^0 .$$

Später, nach Verschwinden des zuerst entstehenden amorphen Niederschlages, bildet sich noch eine zweite Generation von bedeutend kleineren Krystallen, die nur einen rektangulären Umriss erkennen lassen. Auch diese sind rhombisch und wohl mit jenen identisch[3]).

4. Zinksalz. Unmittelbar nach Einwirkung beider Salzlösungen auf einander, auch schon während der amorphe Niederschlag fortbesteht, scheiden sich Kryställchen aus, genau von der Form des Nickel- und Cobaltsalzes.

Auch die nach Verschwinden des amorphen Niederschlages sich bildenden Kryställchen sind mit den obigen identisch; zum Teil besitzen sie einen rektangulären Umriss.

6. Kupfersalz. Auch die Kryställchen dieses Salzes, die sich ebenfalls bald nach Einwirkung beider Salzlösungen auf einander ausscheiden, sind mit denen des Nickel-, Cobalt- und Zinksalzes identisch. Wiewohl auch der Hauptsache nach tafelförmig nach dem Makropinakoid, zeigen sie jedoch mehr das Bestreben, in der

[3]) Bei der Darstellung meiner Doppelsalze in grösserem Maassstabe konnte ich die Bildung einer solchen zweiten Generation von bedeutend kleineren Krystallen nicht beobachten.

Richtung der C-Axe zu wachsen, so dass zum Teil nadelförmige Typen entstehen. Von den Domen ist bald $\breve{P}\infty$, bald $\frac{1}{m}\ \breve{P}\infty$ herrschend.

Obige vier Salze sind also zweifellos isomorph.

3. Cadmiumsalz. Bildet rhombische Krystalle mit den Formen:

$$\infty P;\ \infty\breve{P}\infty;\ OP;\ \breve{P}\infty.$$

Das Prisma ∞P herrscht vor und bestimmt den Habitus der Krystalle. Das Brachypinakoid $\infty\breve{P}\infty$ bildet nur eine ganz schmale Abstumpfung der schärferen Prismenkanten.

$\measuredangle\ \breve{P}\infty : \breve{P}\infty =$ ca. 80—83° (also schärfer als das Grunddoma der obigen 4 Salze). Doppelbrechung schwächer als bei obigen 4 Salzen.

5. Mangansalz. Nach Einwirkung beider Lösungen scheiden sich auf dem Objektglase zunächst rektanguläre rhombische Kryställchen aus, an denen nachstehende Formen zu beobachten sind:

Das herrschende Pinakoid, ein rhombisches Prisma und die gerade Endfläche. Starke Doppelbrechung.

Etwas später erscheinen winzig kleine, ihrer Form nach nicht näher zu bestimmende Kryställchen.

No. 3 und No. 5 zeigen also Krystallformen, die sowohl unter sich, wie von jenen der 4 anderen Salze verschieden sind.

Neutrale Doppelsalze

$Me^{II} K_2 P_2 O_6 + x\,aq.$

Von neutralen Kalium-Schwermetall-Doppelsalzen der Unterphosphorsäure habe ich das Nickel- und Cobaltsalz dargestellt.

Dieselben entstehen leichter als die entsprechenden Natriumdoppelsalze. Während Drawe letztere nur bei Anwendung verdünnter, auf 0° abgekühlter Lösungen rein darstellen konnte, gelingt dies bei den Kaliumdoppelsalzen bei den verschiedensten Temperaturen und Konzentrationen. Es kommt hier im wesentlichen nur darauf an, dass die Lösung des Schwermetalls langsam unter Umschütteln zu der Lösung des Tetrakaliumsubphosphats, welches im Überschuss angewendet werden muss, hinzugefügt wird, während Temperatur und Konzentration nur von Einfluss auf die Grösse und Ausbildung der entstehenden Krystalle sind. Die Niederschläge, die ich auf diese Weise erhielt, bildeten viel kleinere Krystalle, als die sauren Doppelsalze, so dass die Krystallform sehr schwer zu erkennen war. Verhältnismässig am grössten wurden die Krystalle bei Anwendung heisser verdünnter Lösungen, während die mit kalten verdünnten Lösungen erzeugten Niederschläge so fein waren, dass sie auch im Mikroskop bei mässiger Vergrösserung nicht als krystallinisch zu erkennen waren und durch die Filter durchliefen. Gegen Wasser sind

die neutralen Doppelsalze viel beständiger als die beschriebenen sauren, so dass sie ohne Nachteil ausgewaschen werden können.

Beim allmählichen Erhitzen verlieren dieselben Wasser und oxydieren sich. Die Oxydation tritt anscheinend auch hier teilweise schon ein, ehe die Salze ihr ganzes Krystallwasser verloren haben, so dass ich keine brauchbaren Resultate erzielen konnte. Schliesslich müssten Pyrophosphate entstehen, nach der Gleichung:

$$2\,Me^{II}\,K_2\,P_2\,O_6 + 2\,O = Me^{II}{}_2\,P_2\,O_7 + K_4\,P_2\,O_7\,.$$

Die erhaltenen Zahlen liessen aber diesen Schluss nur annähernd zu und stimmten zu der Gleichung ebenso mangelhaft, wie es bei den normalen Subphosphaten Drawe's der Fall war.

Über freier Flamme auf einem Porzellantiegeldeckel rasch erhitzt, entzünden sich dieselben nicht, wie es die sauren Salze thun, da sie ja abgesehen vom Krystallwasser keinen Wasserstoff enthalten. Phosphorwasserstoffgeruch konnte hier ebenfalls nicht beobachtet werden.

Die Analysen der beiden Salze wurden genau in derselben Weise durchgeführt, wie bei den sauren Kaliumdoppelsalzen des Nickels und Cobalts.

Neutrales Nickelkaliumsubphosphat.

Am besten gelang die Darstellung des neutralen Nickelkaliumsubphosphats auf folgende Weise:

3 g krystallisierten Nickelsulfats wurden in 20 ccm Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, unter Umrühren tropfenweise zu 100 ccm einer heissen Lösung von Tetrakaliumsubphosphat zugesetzt, welche 5 g des wasserfrei gedachten Salzes enthielt. Es fällt sofort ein grünlich gelber flockiger Niederschlag, der bei den ersten Tropfen sich wieder löst, dann bleibend wird. Nach einiger Zeit

wird der Niederschlag rein grün und krystallinisch. Er wurde dann abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für: $Ni K_2 P_2 O_6 + 6$ aq.
Ni	14,74 %	14,64 %
K	20,12 %	19,35 %
$P_2 O_6$	39,03 %; 39,49 %	39,21 %
aq.		26,80 %
		100,00 %.

Dieses Salz ist also:

„Mononickeldikaliumsubphosphat."

Beim Erhitzen auf 100° im Luftbade war das Salz nach 6 Stunden hellgelb und hatte etwa 2 Moleküle Wasser verloren, nach 9 Stunden etwa 3 Moleküle, nach 12 Stunden etwa 4 Moleküle. Nach 18 Stunden war das Gewicht konstant, und der Verlust betrug nunmehr 19,39 %. Nach 8 stündigem Erhitzen auf 170° betrug der Gewichtsverlust 20,36 %, also noch nicht so viel, als einem Verlust von 5 Molekülen Wasser entsprochen hätte.

Beim Erhitzen über dem Brenner wurde das Salz gelb und verwandelte sich dann plötzlich in eine schwarze Masse, die über dem Gebläse zum Teil schmolz und dabei gelb wurde.

Neutrales Cobaltkaliumsubphosphat.

3 g $Co SO_4 + 7$ aq. wurden in 20 ccm heissen Wassers gelöst, und wie beim Nickelsalz unter Umrühren tropfenweise zu 100 ccm einer heissen ca. 5 prozentigen Lösung von Tetrakaliumsubphosphat zugesetzt. Der sofort entstehende, zuerst sich immer wieder lösende,

dann aber bleibende, flockige, blaue Niederschlag wird sehr rasch krystallinisch, wobei seine Farbe durch rotviolett in rosa übergeht. Diese Umwandlung geht hier viel schneller vor sich, als die entsprechende beim Nickelsalz.

Wendet man kalte verdünnte Lösungen an, so fällt der Niederschlag von vornherein rosa und ist so fein, dass ein Teil desselben beim Umschütteln die Flüssigkeit vollständig mit einer gelblichen, milchigen Trübung erfüllt und sich nur ganz langsam absetzt. Mit konzentrierten Lösungen erhält man zuerst einen sehr starken, dicken, blauen, flockigen Niederschlag, der schnell in die rosenroten Krystalle übergeht; auch hier bleibt die Flüssigkeit von einer milchigen Trübung erfüllt.

Die Analyse der in obiger Weise gewonnenen Verbindung ergab:

	Gefunden:	Berechnet für: $Co\,K_2\,P_2\,O_6 + 5\,aq.$
Co	15,15 %	15,32 %
K	21,08 %	20,26 %
$P_2\,O_6$	41,34 %	41,04 %
aq.		23,38 %
		100,00 %.

Nach 16 stündigem Erhitzen auf 110° war dieses „Monocobaltdikaliumsubphosphat“ tiefblau und betrug der Gewichtsverlust 20,91 %, was einem Verluste von 4 ½ Molekülen Wasser entsprechen würde. Nach darauffolgendem 4 stündigen Erhitzen auf 170° entsprach der Gewichtsverlust (22,07 %) noch nicht einem Verluste des gesamten Krystallwassers.

Über dem Einbrenner erhitzt wird das Salz blau, dann plötzlich schwarz. Dieser schwarze Rückstand schmolz am Gebläse zu einer blauen Schmelze.

Kalium-Natrium-Doppelsalz.

Zur Darstellung des neutralen unterphosphorsauren Natriums hat Salzer in seiner zweiten Abhandlung unter anderen folgenden Weg angegeben:

Man löst 1 Teil saures Salz in 6 Teilen kochenden Wassers und giesst dazu unter Umrühren eine gesättigte Lösung von 1 Teil krystallisierter Soda. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in seidenglänzenden Nadeln aus, welche an der Luft verwittern.

Ich versuchte in ähnlicher Weise ein Kalium-Natrium-Doppelsalz darzustellen, indem ich die Lösung des sauren Natriumsalzes statt mit Soda mit Pottasche neutralisierte.

Nach der Gleichung:

$$Na_2 H_2 P_2 O_6 + K_2 CO_3 = Na_2 K_2 P_2 O_6 + H_2 O + CO_2$$

wurden 31,4 g $Na_2 H_2 P_2 O_6 + 6$ aq. in 190 ccm heissen Wassers gelöst, und dazu unter Umrühren eine heisse konzentrierte Lösung von 13,8 g $K_2 CO_3$ gegossen. Es entweicht Kohlensäure. Nachdem die Flüssigkeit langsam erkaltet war, hatten sich in derselben schöne farblose Krystalle ausgeschieden, die gesammelt und mit Fliesspapier abgetupft wurden. Aus der eingedampften Mutterlauge schieden sich noch mehr von denselben Krystallen aus. Dieselben blieben an der Luft unverändert.

Zur Analyse dieses Salzes wurde die Säure titriert.

Eine andere Probe des Salzes wurde in der beschriebenen Weise durch zweimaliges Abdampfen mit bromierter Salzsäure oxydiert, und die gebildete Phosphorsäure durch Ätzbaryt von den Alkalien getrennt, so dass ich schliesslich diese in Gestalt eines Gemisches ihrer neutralen Sulfate wägen konnte.

Dieses Gemisch wurde dann in Wasser gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem abgemessenen Teile derselben machte ich eine indirekte Bestimmung des Kaliums und Natriums, indem ich die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure bestimmte. Ich erhielt aber keine brauchbaren Resultate, worauf ich zur Trennung der beiden Alkalimetalle mittelst Platinchlorid schritt.

Ein abgemessener Teil der Lösung wurde in einer Porzellanschale mit Salzsäure angesäuert, überschüssige Platinchloridlösung zugesetzt und auf dem Wasserbade zur Feuchtigkeit eingedampft. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch von 3 Teilen absoluten Alkohols und 1 Teil Äther aufgenommen und einige Stunden stehen gelassen. Der ungelöst bleibende Rückstand enthält das ganze Kalium als Kaliumplatinchlorid, ausserdem aber nicht unbedeutende Mengen Natriumsulfat, welches in Äther-Alkoholmischung unlöslich ist. Er wurde abfiltriert, mit Äther-Alkohol vollständig ausgewaschen und getrocknet und mit dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, in welchem er mit krystallisierter Oxalsäure geglüht wurde. Die Oxalsäure reduziert das Kaliumplatinchlorid, und es bleibt ein Gemenge von KCl, $Na_2 SO_4$, und metallischem Platin zurück. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser ausgelaugt, so dass nur das vom Kaliumplatinchlorid herrührende Platin ungelöst blieb, welches abfiltriert, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen wurde. Aus dem Gewicht desselben berechnete sich das Gewicht des ursprüng-

lichen Kaliumsulfats, und aus der Differenz das des Natrumsulfats.

Ich erhielt folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für: $Na_2 K_2 P_2 O_6 + 9$ aq.
Na	11,04; 10,84 %	10,36 %
K	17,13; 17,41 %	17,57 %
$P_2 O_6$	36,20; 35,96 %	35,59 %
aq.		36,49 %
		100,01 %.

Das Salz war also in der That das erwartete „Dinatriumdikaliumsubphosphat".

Dasselbe löst sich in etwas mehr als dem 3fachen Gewicht heissen und in etwa dem 25fachen Gewicht kalten Wassers, steht also bezüglich seiner Löslichkeit ziemlich genau in der Mitte zwischen den Natrium- und Kaliumsalzen. (Löslichkeit des Dinatriumsubphosphats heiss: 1 : 6, kalt: 1 : 45; des Dikaliumsubphosphats heiss: 1 : 1, kalt: 1 : 3; des Tetranatriumsubphosphats kalt: 1 : 50; des Tetrakaliumsubphosphats: 1 : $^1/_4$).

Beim Erhitzen auf 100° wurde das Gewicht nach 4 Stunden konstant. Es waren 8 Moleküle Wasser weggegangen. Bei weiterem Erhitzen nahm das Gewicht bei 120° etwas zu, und der Verlust betrug hier 32,38 %, dann nahm es wieder ab bis 260°, wo der Verlust 33,0 % betrug, dann wieder zu bis zur Glühhitze, wo der Verlust 30,03 % ausmachte. Wäre Pyrophosphat entstanden, so hätte der Gewichtsverlust 32,88 % betragen müssen. Das Salz blieb bis 260° äusserlich unverändert, bei 300° nahm es eine bräunliche Färbung an, die über dem Brenner wieder verschwand; erst am Gebläse schmolz es zu einer weissen Schmelze.

Über dem Brenner rasch erhitzt wurden die Kry-

stalle erst trübe, dann dunkelbraun, ohne zu zerfallen. Am Gebläse wurden sie wieder weiss, entzündeten sich bei heller Rotglut und brannten mit ruhiger Flamme. Es blieb eine weisse Schmelze zurück. Phosphorwasserstoff-Geruch konnte nicht beobachtet werden.

Die von Herrn Dr. Müller ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:

Die Krystalle sind durchweg identisch und gehören dem rhombischen System an. Es treten folgende Formen an denselben auf:

$$\infty \bar{P} \infty;\ \infty \breve{P} \infty;\ 0\,P;\ P;\ {}^3/_4\,P.$$

Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1{,}0728 : 1 : 1{,}0845.$$

Gemessene Winkel:

$$P : P = 105^0\,20'$$
$$0\,P : P = 124^0$$
$$0\,P : {}^3/_4\,P = 143^0\,25'.$$

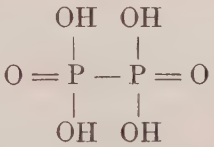
Die Krystalle stehen dem tetragonalen System in ihren Winkelverhältnissen sehr nahe; jedoch ergiebt ihr optisches Verhalten die zweifellose Zugehörigkeit zum rhombischen System.

In ähnlicher Weise stellte ich ein Kalium-Natrium-doppelsalz dar, indem ich eine Lösung von entwässertem Dikaliumsubphosphat in 6 Teilen heissen Wassers mit der berechneten Menge einer konzentrierten Sodalösung versetzte.

Ich musste hier nicht notwendig zu demselben Doppelsalz gelangen, wie oben. Denn das Dikaliumsubphosphat verhält sich z. B. gegen Pottasche anders als das Dinatriumsubphosphat, indem es unter der Einwirkung derselben nur eins seiner beiden Wasserstoffatome gegen

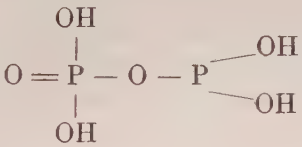
Kalium austauscht. Aber selbst vorausgesetzt, dass das so gewonnene Salz dieselbe Zusammensetzung hätte, brauchte es doch nicht mit dem oben beschriebenen identisch zu sein, sondern konnte demselben isomer sein.

Denn da ich mein Dikaliumsubphosphat aus Dinatriumsubphosphat hergestellt hatte, indem ich die beiden Natriumatome durch ein Baryumatom und dieses dann durch 2 Kaliumatome ersetzt hatte, so mussten in dem aus Dikaliumsubphosphat dargestellten Doppelsalze die beiden Kaliumatome an den Stellen gebunden sein, die in dem aus dem Natriumsalze gewonnenen von den beiden Natriumatomen besetzt waren. Die 4 Hydroxylgruppen der Unterphosphorsäure sind aber nur dann als vollständig gleichwertig zu betrachten, wenn man die Strukturformel:



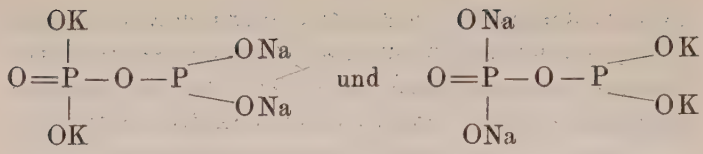
annimmt.

Bei Annahme der Strukturformel:

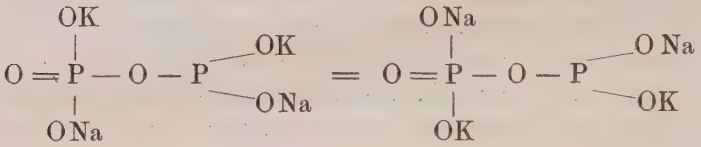


hingegen sind die beiden vom fünfwertigen Phosphoratom gebundenen Hydroxyle den beiden vom dreiwertigen Phosphoratom gebundenen nicht gleichwertig zu erachten.

Ich konnte daher, wenn ich annahm, dass in dem Dinatriumsubphosphat die beiden Natriumatome von ein und demselben Phosphoratom gebunden sind, durch die beiden Darstellungsweisen zu zwei isomeren Doppelsalzen gelangen, nämlich



Dagegen musste bei der Annahme, dass im Dinatriumsubphosphat die beiden Phosphoratome je ein Natriumatom gebunden kalten, auch hier bei dieser Struktur auf beiden Wegen dasselbe Doppelsalz entstehen:



Erhielt ich also ein isomeres Doppelsalz, so war damit die Richtigkeit der Strukturformel, welche ein 5- und ein 3-wertiges Phosphoratom annimmt, bewiesen. Gelangte ich jedoch zu demselben Doppelsalze, so konnte dies durch beide Formeln erklärt werden.

In der That erwiesen sich die beiden Doppelsalze als in Zusammensetzung, Wassergehalt, Löslichkeit, Verhalten in der Hitze und Krystallform völlig identisch.

Ein sicherer Schluss auf die Struktur der Unterphosphorsäure ist also aus meinem Versuch nicht möglich.

Zur besseren Übersicht gebe ich zum Schluss eine Zusammenstellung der von mir dargestellten Doppelsalze:

1. $Ni\,H_2\,P_2\,O_6 + 3\,K_2\,H_2\,P_2\,O_6 + 15$ aq. oder
   $Ni\,K_6\,H_8\,(P_2\,O_6)_4 + 15$ aq.
   Mononickelhexakaliumtetrasubphosphat.
2. $Co\,H_2\,P_2\,O_6 + 3\,K_2\,H_2\,P_2\,O_6 + 15$ aq. oder
   $Co\,K_6\,H_8\,(P_2\,O_6)_4 + 15$ aq.
   Monocobalthexakaliumtetrasubphosphat.
3. $Cd\,H_2\,P_2\,O_6 + K_2\,H_2\,P_2\,O_6 + 2\,^1/_2$ aq. oder
   $Cd\,K_2\,H_4\,(P_2\,O_6)_2 + 2\,^1/_2$ aq.
   Monocadmiumdikaliumdisubphosphat.
4. $Zn\,H_2\,P_2\,O_6 + 3\,K_2\,H_2\,P_2\,O_6 + 15$ aq. oder
   $Zn\,K_6\,H_8\,(P_2\,O_6)_4 + 15$ aq.
   Monozinkhexakaliumtetrasubphosphat.
5. $Mn\,H_2\,P_2\,O_6 + K_2\,H_2\,P_2\,O_6 + 3$ aq. oder
   $Mn\,K_2\,H_4\,(P_2\,O_6)_2 + 3$ aq.
   Monomangandikaliumdisubphosphat.
6. $Cu\,H_2\,P_2\,O_6 + 3\,K_2\,H_2\,P_2\,O_6 + 15$ aq. oder
   $Cu\,K_6\,H_8\,(P_2\,O_6)_4 + 15$ aq.
   Monokupferhexakaliumtetrasubphosphat.
7. $Ni\,K_2\,P_2\,O_6 + 6$ aq.
   Mononickeldikaliumsubphosphat.
8. $Co\,K_2\,P_2\,O_6 + 5$ aq.
   Monocobaltdikaliumsubphosphat.
9. $Na_2\,K_2\,P_2\,O_6 + 9$ aq.
   Dinatriumdikaliumsubphosphat.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Anorganischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Dem Vorsteher desselben, Herrn Prof. Dr. Fr. Rüdorff, sowie Herrn Prof. Dr. G. v. Knorre sage ich hiermit für die Anregung zu der Arbeit und für das mir während derselben erwiesene Interesse meinen herzlichsten Dank. Für die freundliche Übernahme der krystallographischen Untersuchungen bin ich Herrn Dr. W. Müller, Assistent am Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule, zu Dank verpflichtet.

Thesen.

I.

Die elektrolytischen Methoden sind in der quantitativen Analyse zu bevorzugen.

II.

Die Wärmetönung ist kein Maass für die chemische Affinität.

III.

Die Bedeutung, die Lateinisch und Griechisch im heutigen Schulwesen haben, muss zu Gunsten der Naturwissenschaften eingeschränkt werden.

Vita.

Natus sum, Conradus Bansa, Moscoviae, anno huius saeculi LXVIII, die XXIII. mensis Aprilis, patre Augusto, quem morte mihi ereptum magnopere lugeo, matre Bertha e gente Rott, quam superstitem valde laetor.

Fidei addictus sum evangelicae.

Primis litterarum elementis domi imbutus, puer duodecim annorum in gymnasium evangelicum, quod dicitur St. Petri-Pauli, receptus sum. Quod cum per annos tres frequentassem, cum parentibus Moeno-Francofurtum transgressus, gymnasium huius oppidi, quod dicitur Urbanum, adii, ubi per tres annos in litteris versatus sum. Maturitatis testimonium adeptus, postquam unum annum militavi, in universitatibus Argentoratensi et Berolinensi et in polytechnico Charlottenburgiensi per semestria duodecim studiis me dedidi philosophicis, physicis, praecipue chemicis.

Scholis et exercitationibus interfui virorum illustrissimorum:

Argentorati: Arons, Fittig, Kohlrausch, Kundt, Rose, Schering.

Berolini: Bistrzycki, Consentius, Dilthey, Friedheim, Gabriel, K. Hartmann, Hirschwald, de Hofmann (†), de Knorre, Kundt, Liebermann, Rammelsberg, Reissert, Rüdorff, Sell, Vogel, Zeller.

Quibus omnibus praeceptoribus optime de me meritis gratias ago quam maximas.